

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Annie AUDIBERT, et al
Serial No.:
Filed: February 9, 2001
Title: CEMENT SLURRIES COMPRISING HYDROPHOBIC
POLYMERS
Group:



#3
D.G.
3-30 01

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

February 9, 2001

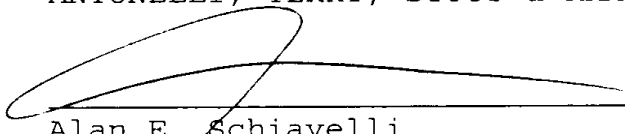
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on French Patent Application No.(s) 00/01.687 filed February 10, 2000.

A certified copy of said French Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



Alan E. Schiavelli
Registration No. 32,087

AES/nac
Attachment
(703) 312-6600

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

2001

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

M. Hout

Martine PLANCHE



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <u>10/02/2000</u> LIEU <u>98</u> N° D'ENREGISTREMENT 0001687 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 10 FEV. 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DEPARTEMENT BREVETS 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) JPN/MB/00/0009			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
Demande de brevet initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) LAITIERS DE CIMENT COMPORTANT DES POLYMERES HYDROPHOBES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47.52.60.00	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <i>09/10/2000</i> LIEU <i>09</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0001687		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		JPN/MB/00/0009	
6 MANDATAIRE			
Nom		ELMALEH	
Prénom		Alfred	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour Alfred ELMALEH <i>J.P. Coadoeur</i> 422-5/PP-303		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

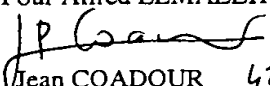
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		JPN/MB/00/0009	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0001687	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
LAITIERS DE CIMENT COMPORTANT DES POLYMERES HYDROPHOBES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Alfred ELMALEH Chef du Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 & 4, Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		AUDIBERT HAYET	
Prénoms		Annie	
Adresse	Rue	10 Place Blanche de Castille	
	Code postal et ville	78290	CROISSY SUR SEINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NOIK	
Prénoms		Christine	
Adresse	Rue	31, Allée de la Capitainerie	
	Code postal et ville	78230	LE PECQ
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RIVEREAU	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	8, rue Jean Le Coz	
	Code postal et ville	92500	RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour Alfred ELMALEH		 Jean COADOUR 422.5/PP303	

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
f 11, 12			X	7/04/00	EML / 11 AVR. 2000
f 11				16/11/2000	

5 La présente invention concerne notamment des opérations menées dans le but d'exploiter des gisements souterrains contenant des hydrocarbures. Plus particulièrement, l'invention décrit une méthode de cimentation dans laquelle la formulation de ciment est optimisée pour contrôler les pertes de fluides par filtration dans une formation géologique lors de la mise en place du laitier de ciment dans un
10 puits. De plus, la formulation du laitier de ciment est optimisée en ce que l'additif utilisé pour contrôler la filtration procure également un bon contrôle de la rhéologie du laitier, favorisant ainsi une excellente mise en place dans le puits, généralement autour d'un tube à cimenter.

15 Quand un laitier de ciment est placé au contact d'une formation géologique poreuse, il se produit généralement un phénomène d'intrusion d'une partie aqueuse du laitier dans les pores de la formation. Ce phénomène est généralement appelé filtration. Cette quantité perdue dans la composition du laitier, est appelée perte par filtration ou filtrat. Il est souhaitable de limiter la perte, notamment en eau d'un laitier
20 car cette perte peut altérer ses propriétés physico-chimiques, par exemple rhéologiques. Le laitier peut voir sa caractéristique de pompabilité évoluée très fortement, et/ou ses caractéristiques de prise. Une prise trop rapide du ciment ou une altération de la prise due à une diminution du taux d'eau nécessaire aux différentes réactions chimiques permettant la prise du ciment sont à l'évidence préjudiciables à
25 l'opération de mise en place dans le puits ainsi qu'aux propriétés mécaniques du ciment après la prise. Cette filtration au travers d'une formation poreuse peut

également entraîner des risques de déstabilisation des parois du puits ou de colmatage des zones géologiques productrices ou potentiellement productrices. Des additifs spécifiques aux laitiers de ciment, agissant comme réducteurs de filtrat sont alors ajoutés au laitier pour permettre de limiter la filtration, par exemple en

5 réduisant la vitesse de filtration, pour limiter la perte en eau du ciment vers la formation.

Il est clair que ces produits réducteurs de filtrat pour laitier de ciment sont spécifiques à la formulation du laitier dans la mesure où la teneur en solide est

10 importante et en ce que le laitier a par définition une évolution physico-chimique au droit de la formation au cours de la solidification.

On connaît dans la profession de nombreux produits réducteurs de filtrat pour les laitiers de cimentation. On peut citer par exemple, l'utilisation de particules minérales finement divisées ou de polymères hydrosolubles tels que les dérivés

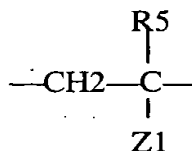
15 sulfonés du polyacrylamide ou la HEC (hydroxyéthylcellulose). Toutefois, les polymères utilisés dans la profession sont très sensibles aux hautes températures que l'on peut rencontrer en sous-sol, perdant ainsi leurs propriétés initiales.

Ainsi, la présente invention concerne un laitier de ciment destiné à être mis

20 en place dans un puits foré à travers au moins une formation géologique ayant une certaine perméabilité. Le laitier selon l'invention comporte du ciment, au moins une charge minérale, de l'eau, et une quantité déterminée d'au moins un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, les motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupement alkyles, aryles, alkyl-aryle C1 à C30, le

25 polymère ayant la structure suivante : $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique avec :

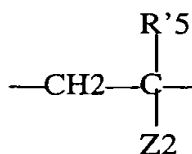
- Hy est de la forme :



où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3⁻ ou

5 CONHR''1, R''1 est CH3 ;

- Hb est de la forme



où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, C6H4SO3H, COOR'1, CONR1R'1
10 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne
polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de
C1-C30, et R'1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

Selon une variante, le polymère peut avoir une masse moléculaire comprise
entre 10⁴ et 10⁷ daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et
15 60%.

Le polymère selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par :

- HMPAM où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=CH3, Z2 est COOR'1
avec R'1=C9H19,

- S1, S2 où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H et Z2 est C6H4SO3H,

20 - Hb1 où R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec
R'1 en C4.

La charge minérale peut être constituée par de la silice de granulométrie
comprise entre 5 et 200 µm et de la microsilice de granulométrie comprise entre 0,1
et 20 µm.

25

On peut combiner le polymère S1 ou S2 avec du polymère HMPAM.

Le laitier peut comprendre, selon l'invention, seul ou en mélange, au moins un des polymères du groupe précédemment décrit.

Le polymère peut être du polymère dit Hb1 en concentration comprise entre 0,5 et 5% en poids.

5 L'invention concerne également un additif pour laitier de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, tel que décrit ci-dessus.

Les polymères utilisés dans la présente invention présentent au moins une
10 meilleure efficacité pour contrôler la filtration par rapport notamment aux polymères synthétiques acryliques connus. Par rapport aux autres polymères classiquement utilisés, les polymères selon l'invention ont une bonne capacité pour contrôler la filtration des laitiers de ciment même à température élevée.

La demanderesse a mis en évidence que le polymère, défini plus haut, a de
15 bonnes qualités pour contrôler la filtration d'un laitier de ciment, qui est un fluide dont la phase liquide est aqueuse. Le laitier en circulation dans un puits, ou mis en place par circulation dans le puits, peut comporter des produits viscosifiants à base d'argiles réactives et/ou des polymères de nature spécifique pour réaliser notamment la fonction de viscosifiant. Pour certaines applications, le laitier pourra comporter
20 d'autres charges minérales, par exemple de la silice, des fumées de silice, de la barite, etc, afin de modifier les caractéristiques rhéologiques et physiques du laitier. Les additifs ainsi sélectionnés peuvent être utilisés sur une large gamme de teneur E/C qui définit la quantité d'eau par rapport au liant hydraulique.

De manière surprenante, le polymère de la présente invention présente une
25 meilleure résistance aux hautes températures que les polymères couramment utilisés

pour cette application. Ceci permet d'utiliser le polymère de la présente invention dans des domaines d'application beaucoup plus étendus.

Un laitier est un fluide déplacé dans un puits pour être mis en place dans un puits de production. Au cours de son déplacement ou de sa mise en place ce laitier est
5 en contact pendant une durée plus ou moins longue avec la formation géologique productrice ou potentiellement productrice.

Les caractéristiques physiques et/ou chimiques de ces laitiers sont contrôlées et ajustées en fonction de la nature de la formation géologique et des effluents présents, des conditions de fond et des différents rôles que peuvent réaliser de tels
10 fluides, par exemple d'étanchéité, contrôle des pressions, etc. De plus, ces fluides doivent autant que possible ne pas modifier la productivité de la couche géologique productrice, c'est-à-dire ne pas réduire irréversiblement la perméabilité de la formation productrice. Dans tous les cas, le contrôle de la filtration est un paramètre très important. Le contrôle de la rhéologie est également très important car la
15 pression subie par la formation lors de la mise en place du laitier doit rester inférieure à la pression de fracturation de la formation.

Les dérivés utilisés selon une variante de la présente invention révèlent de bonne capacité pour contrôler la filtration, en combinaison ou non avec certains
20 polymères viscosifiants et ce d'autant que la température augmente. Ceci n'est généralement pas le cas pour les dérivés de polymères classiquement utilisés comme réducteur de filtrat dans les formulations de laitier qui se dégradent et perdent de leur efficacité avec la température.

25 Les essais suivants vont mettre en évidence les caractéristiques de différents dérivés dans diverses conditions d'utilisations et selon des procédures de tests

conventionnels. Les différents laitiers de ciment et leurs différentes formulations sont décrits dans le volume "Well cementing" Developments in Petroleum Science, 28, ed. E.B. Nelson, Elsevier 1990. Les réducteurs de filtrat classiquement utilisés dans les laitiers de ciment sont par la HEC (Hydroxy Ethyl Cellulose), ou des dérivés sulfonés de l'acrylamide. Ces derniers sont commercialisés sous le nom de marque Halad de la société Halliburton (USA) et décrits dans les brevets US-4557763 ou US-4703801. Les tests de caractérisation des laitiers ont été exécutés selon les normes API (American Petroleum Institute) en vigueur : API SPEC 10-88, section 5-Préparation du laitier, section 9-Mesure au consistomètre, Appendix F-Filtration. Les filtrats sont donnés en millilitre (ml), les temps de prise en heure.

Les différents exemples de polymères selon l'invention qui ont été utilisés dans les essais suivants, sont des dérivés d'acrylamide modifiés hydrophobiquement (HMPAM), des copolymères acrylamide/ styrène sulfonate ramifiés ou non, notés S1 et S2, un copolymère acrylate/ butyl acrylate, noté Hb1.

Description des produits:

- **HMPAM**: copolymère acrylamide (Hy)/méthacrylate de nonyle (Hb), selon la description ci-dessus avec $R_5=H$, $Z1$ est $CONH_2$, $R'_5=CH_3$, $Z2$ est $COOR'_1$ avec $R'_1=C_9H_{19}$; il peut avoir une masse moléculaire d'environ $8 \cdot 10^6$ daltons et un taux d'hydrophobe (Hb) compris entre 0.5 et 1.5%.

- **S1, S2**: des copolymères acrylamide (Hy)/styrène sulfonate (Hb) ramifiés ou non, selon la description ci-dessus avec R_5 est H, $Z1$ est $CONH_2$, $R'_5=H$, $Z2$ est $C_6H_4SO_3H$ ayant un rapport molaire d'environ 50/50 et une masse molaire comprise entre $500\,000$ et $5 \cdot 10^6$ daltons. S1 n'est pas ramifié, S2 est ramifié. Le ramifiant utilisé est le N, N' méthylène bis acrylamide MBA.

- **Hb1**: copolymère acrylate (Hy)/butyl acrylate (Hb), avec R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1 en C4, comprenant environ 80% de motifs acrylates, et de masse moléculaire comprise entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$ daltons.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples
5 suivants, illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles :

- les figures 1 à 4 montrent la variation de rhéologie (contrainte (P) en fonction du cisaillement (Sh)) en fonction de la température de laitiers de ciment selon l'invention.

Série 1

10 Différentes formulations de laitiers ont été testées, avec ou sans ajout d'additifs retardateurs. La formulation est en général à base de ciment de type Classe G, additionné de silice S8 et mélangé à 41.3% d'eau selon la procédure API. Le polymère ou les polymères utilisés en tant que réducteur de filtrat sont hydratés au préalable pendant 16 heures puis additionnés au laitier de façon à obtenir une
15 concentration donnée x en % . Le mélange est homogénéisé au malaxeur pendant 15 s à basse vitesse, puis 35 s à vitesse élevée. Un retardateur est ajouté au laitier à une concentration comprise entre 0,2 et 1%, après mesure du temps de prise à différentes températures de façon à adapter ce temps aux essais en température. La mise en température du laitier en vue de la filtration se fait à l'aide du consistomètre
20 Halliburton pendant 20 min.

Les formulations selon l'invention ont été comparées à des formulations classiques contenant des réducteurs de filtrat connus dans la profession, tels la HEC (cellulose hydroxy éthylée) qui peut être actuellement considérée comme un des
25 meilleurs produits disponibles, l'Halad 344 dérivé de polyacrylamide commercialisé par la société Halliburton (USA).

Conditions : Standard API,

Formulation de base du laitier FB :

	ciment type G	100 g,
	Silice S8	40 g,
5	eau distillée	41,3 cc.
	CFR-3	0.25 g, (additif dispersant - Halliburton)
	HR-15	0.7 g (additif retardateur de prise - Halliburton)

Le temps de pompabilité est défini comme le temps nécessaire pour la mise en place du laitier de ciment dans le puits avec un minimum de 2 heures, avant qu'il ne puisse plus être mis en circulation.

	Temps de pompabilité (minutes) à 140°C	Rhéologie 20, 60 et 80°C
15	<hr/>	
	Additif à FB	
	(1) -	141
	(2) S1 à 0,2 g	172
	(3) S1 à 0,4 g	246
		(figure 1)

Remarques : Ces mesures montrent que l'on peut régler le temps de prise à haute température (140°C) en ajustant la concentration en additifs selon l'invention. Les propriétés rhéologiques du laitier ainsi défini répondent aux critères de la profession (fig. 1).

	Filtrat (cc) 90°C	Filtrat (cc) 120°C	Rhéologie 20,60, 80°C
<hr/>			
Additif à FB			
5 (1) -	> 200	-	
(1bis) Hal 344	127	> 200	
(4) S2 à 0,2 g	30	-	
(6) S2 à 1 g	-	175	
(7) S2 à 0,5 g/HMPAM à 0,5 g	-	33	
10 (8) S1 à 0,5 g/HMPAM à 0,5 g	-	23,8	(figure 2)
(9) HMPAM à 1 g	-	>200	

Remarques : l'association adéquate des polymères de type HMPAM et S1 ou S2 donne d'excellents résultats en terme de contrôle de filtrat et en rhéologie pour une température importante, jusqu'à 120°C. Le laitier ainsi formulé présente un niveau de viscosité plus important (fig. 2).

On a testé que les propriétés rhéologiques peuvent aussi être adaptées aux conditions de puits par une optimisation de la concentration en additif dispersant du type CFR-3.

20 Série 2

Pour cette deuxième série qui concerne des exemples de laitiers à faible teneur en eau, les différentes charges minérales sont mélangées à sec; les additifs sont préparés en solution aqueuse et le mélange des deux est homogénéisé au malaxeur quelques minutes à basse vitesse puis 35 secondes à forte vitesse.

25 Conditions : Standard API,

Formulation de base FB :

	ciment type G	100 g,
	Silice C4	20 g,
	MST microsilice	24 g,
30	eau distillée	30 cc.
	additif dispersant Disal	1,75 g (Handy Chemicals)

additif retardateur de prise HR-15 0,7 g (Halliburton)

Le temps de pompabilité est défini comme précédemment.

5	Temps de pompabilité (minutes) à 80°C		
	<hr/>		
	Additif à FB		
	(1) -	206	
10	(1 bis) Hallad 344	125	
	(1 ter) HR15	100	
	(2) Hb1 à 4%	90	
15		Filtrat (cc) à 90°C	Rhéologie 20, 60 et 80°C
	<hr/>		
	Additif à FB		
	(1) -	100	
20	(1 bis) Hallad 344	75	
	(2) Hb1 à 4%	5	(figure 3)
	(3) Hb1 à 3%	22	
	(4) Hb1 à 1%	35	(figure 4)
	(5) Hb1 à 5%	<3	

25 Remarques : L'effet du polymère de type Hb1 en ce qui concerne le contrôle de filtrat est clairement positif. On voit que la concentration adéquate de produit Hb1 permet d'ajuster le filtrat à 90°C. De même, la viscosité du laitier peut être abaissée à l'aide du dérivé Hb1, ce qui permet de limiter les pertes de charge en circulation dans le puits. L'additif ainsi utilisé possède des caractéristiques très importantes pour le

30 contrôle de la rhéologie et du filtrat.

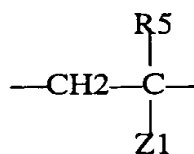
Il ressort de ces essais que, selon les conditions d'utilisation, notamment en température pouvant atteindre 120°C, une optimisation de la formulation de ciment

35 est possible en choisissant notamment un polymère selon l'invention ayant une masse moléculaire et une longueur de chaîne hydrophobe adaptées.

REVENDICATIONS

- 5 1) Laitier de ciment destiné à être mis en place dans un puits foré à travers
au moins une formation géologique ayant une certaine perméabilité,
caractérisé en ce qu'il comporte du ciment, au moins une charge
minérale, de l'eau, et une quantité déterminée d'au moins un polymère à
10 motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse,
lesdits motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupements alkyles,
aryles ou alkyl-aryles de C1-C30, ledit polymère ayant la structure
suivante :

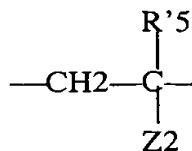
- Hy est de la forme :



15

où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3⁻,
ou CONHR''1, R''1 est CH3 ;

- Hb est de la forme



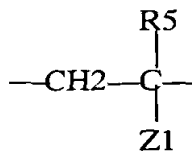
20

où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, C6H4SO3H, COOR'1,
CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique
constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un
radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical
25 alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

- 2) Laitier selon la revendication 1, dans lequel ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre 10^4 et 10^7 daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.
- 5 3) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un des polymères choisi dans le groupe constitué par :
- HMPAM, où R5 est H et Z1 est CONH₂, R'5=CH₃ et Z2 est COOR'1 avec R'1=C₉H₁₉,
 - S1, S2 où R5 est H et Z1 est CONH₂, R'5=H et Z2 est C₆H₄SO₃H,
 - 10 - Hb1 où R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1 en C₄.
- 4) Laitier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge minérale est constituée par de la silice de granulométrie comprise entre 5 et 200 μ m et de la microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20 μ m.
- 15 5) Laitier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on combine ledit polymère S1 ou S2 avec du polymère HMPAM.
- 20 6) Laitier selon la revendication 4, dans lequel ledit polymère est Hb1 en concentration comprise entre 0,5 et 5% en poids.
- 7) Additif pour laitier de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend 25 essentiellement un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, lesdits motifs hydrophobes (Hb) contenant des

groupements alkyles, aryles ou alkyl-aryles de C1-C30, ledit polymère ayant la structure suivante :

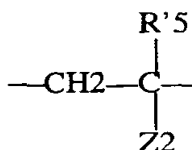
- Hy est de la forme :



5

où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3⁻, ou CONHR''1, R''1 est CH3 ;

- Hb est de la forme



10

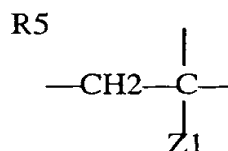
où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, C6H4SO3H, COOR'1, CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

15

REVENDECATIONS

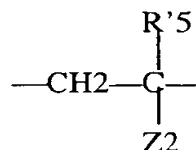
- 5 1) Laitier de ciment destiné à être mis en place dans un puits foré à travers au moins une formation géologique ayant une certaine perméabilité, caractérisé en ce qu'il comporte du ciment, au moins une charge minérale, de l'eau, et une quantité déterminée d'au moins un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, lesdits motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupements
- 10 alkyles, aryles ou alkyl-aryles de C1-C30, ledit polymère ayant la structure suivante :
—(Hb)—(Hy)—avec une répartition statistique avec :

1) - Hy est de la forme :



- 15 où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3⁻,
ou CONHR''1, R''1 est CH3 ;

- Hb est de la forme



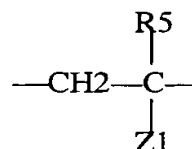
- 20 où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, C6H4SO3H, COOR'1,
CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique
constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un
radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical
alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

- 2) Laitier selon la revendication 1, dans lequel ledit polymère a une masse moléculaire comprise entre 10^4 et 10^7 daltons et un taux de motifs hydrophobes Hb compris entre 0,5 et 60%.
- 5 3) Laitier selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un des polymères choisi dans le groupe constitué par :
- HMPAM, où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=CH3 et Z2 est COOR'1 avec R'1=C9H19,
 - S1, S2 où R5 est H et Z1 est CONH2, R'5=H et Z2 est C6H4SO3H,
 - 10 - Hb1 où R5 est H, Z1 est COOH, R'5 est H et Z2 est COOR'1 avec R'1 en C4.
- 4) Laitier selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge minérale est constituée par de la silice de granulométrie comprise entre
- 15 5 et 200 μm et de la microsilice de granulométrie comprise entre 0,1 et 20 μm .
- 5) Laitier selon la revendication 3, dans lequel on combine ledit polymère S1 ou S2 avec du polymère HMPAM.
- 20 6) Laitier selon la revendication 3, dans lequel ledit polymère est Hb1 en concentration comprise entre 0,5 et 5% en poids.
- 7) Additif pour laitier de ciment, caractérisé en ce qu'il comprend
- 25 essentiellement un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, lesdits motifs hydrophobes (Hb) contenant des

REVENDICATIONS

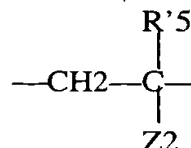
- 5 1) Laitier de ciment destiné à être mis en place dans un puits foré à travers au moins une formation géologique ayant une certaine perméabilité, caractérisé en ce qu'il comporte du ciment, au moins une charge minérale, de l'eau, et une quantité déterminée d'au moins un polymère à motifs hydrophiles (Hy) et hydrophobes (Hb) en solution aqueuse, lesdits motifs hydrophobes (Hb) contenant des groupements alkyles, aryles ou alkyl-aryles de C1-C30, ledit polymère ayant la
- 10 structure suivante : $-(Hb)-(Hy)-$ avec une répartition statistique avec :

- Hy est de la forme :



- 15 où R5 est H ou CH3, et Z1 est COOH ou CONH2 ou CONHR1SO3⁻, ou CONHR''1, R''1 est CH3 ;

- Hb est de la forme



- 20 où R'5 est H ou CH3 et Z2 est COOR7, C6H4SO3H, COOR'1, CONR1R'1 ou CONR1R7, R7 étant un tensioactif non ionique constitué d'une chaîne polyoxyéthylénique d'alkyle, R1 est H ou un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30, et R'1 est un radical alkyle, aryle ou alkyl-aryle de C1-C30.

FIG.1

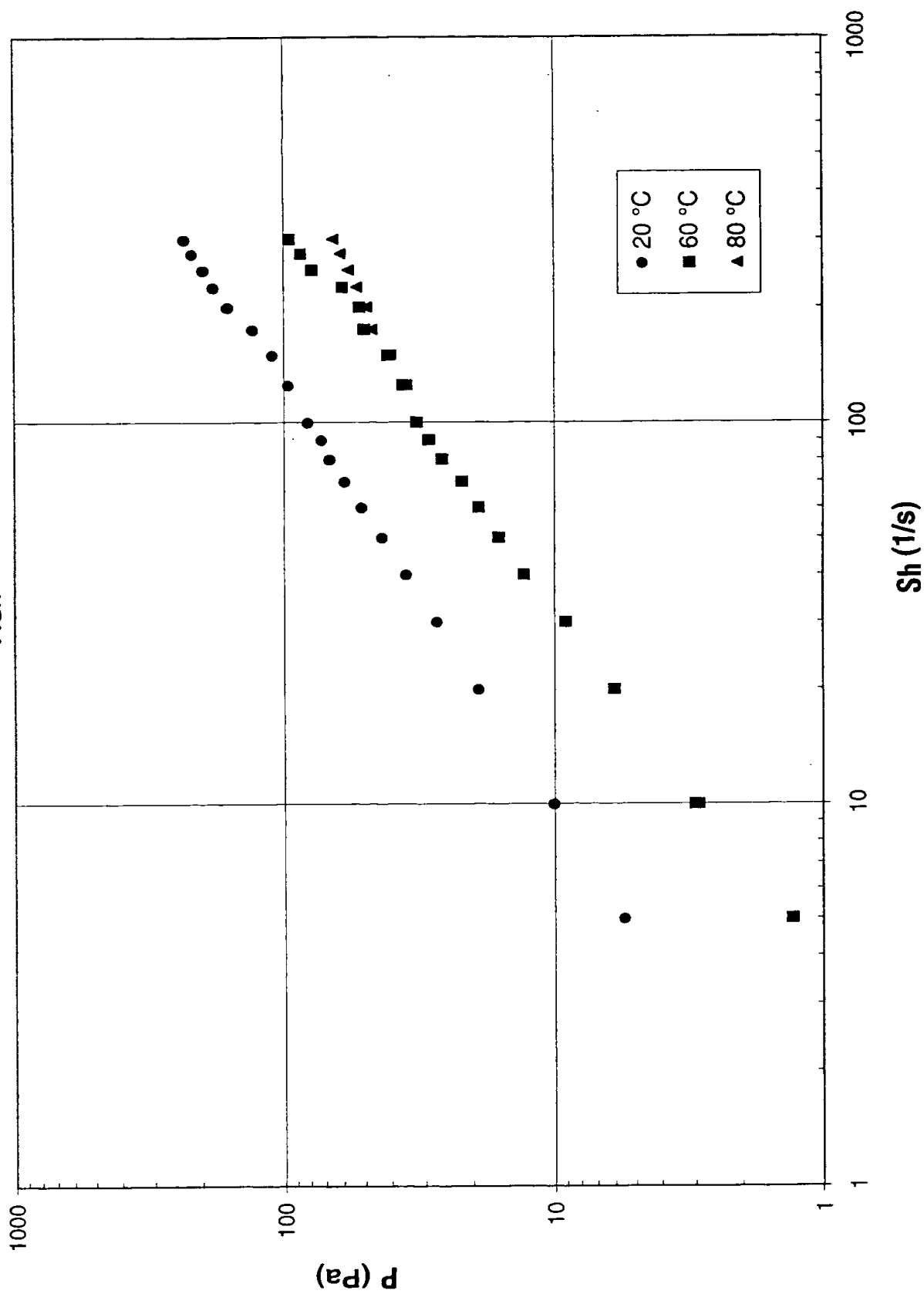


FIG.2

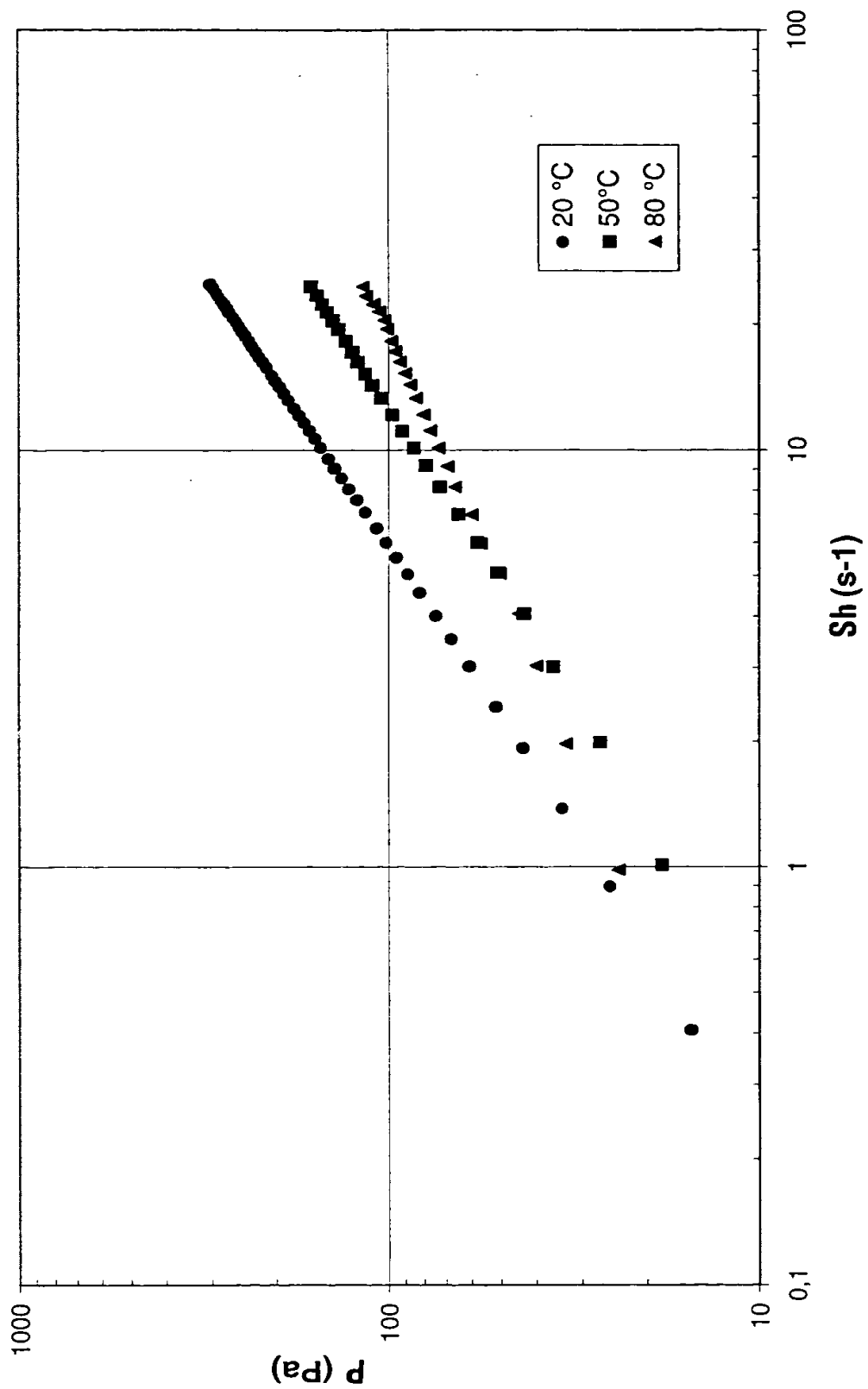


FIG.3

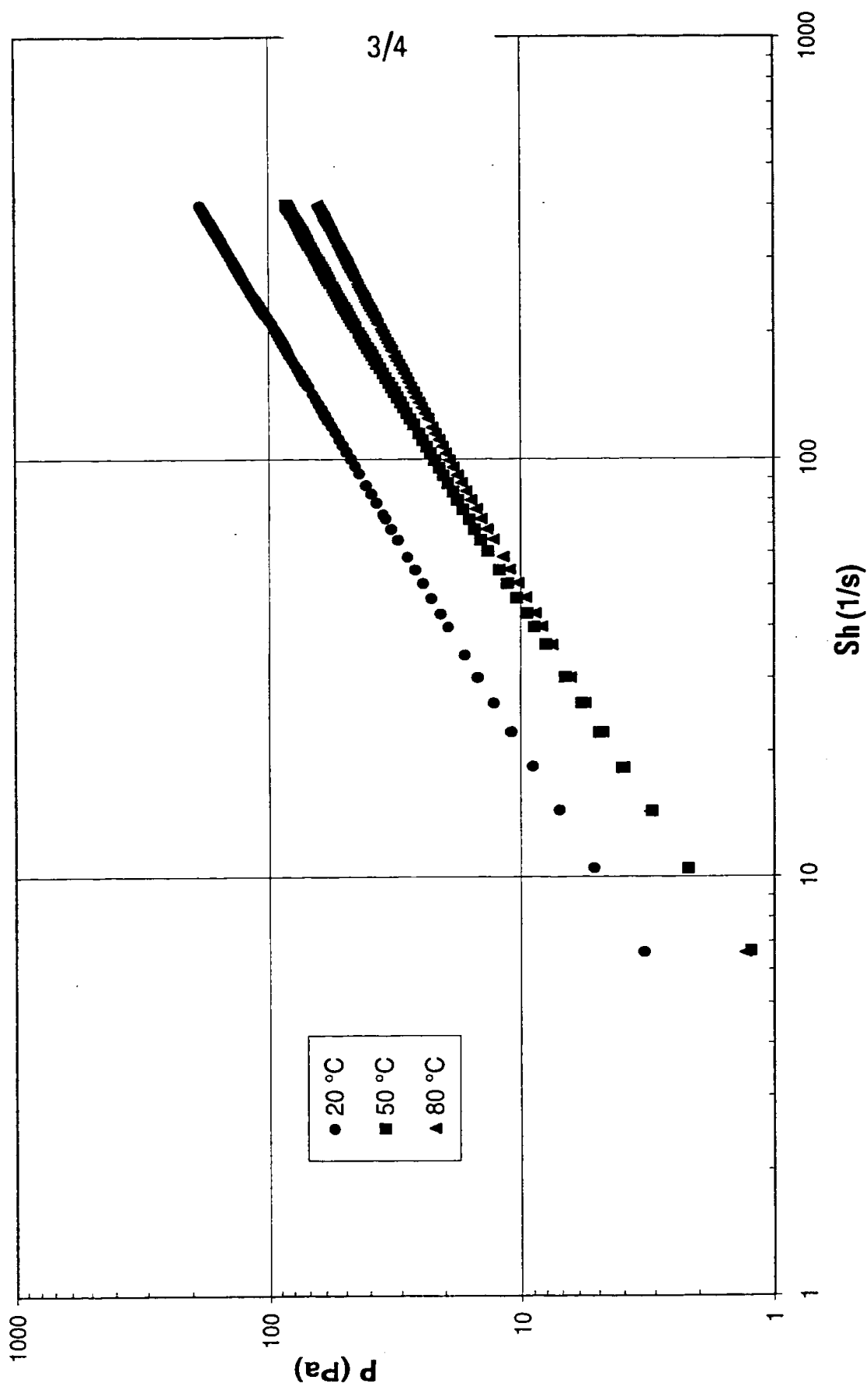


FIG.4

